

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 672 076 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
22.10.1997 Patentblatt 1997/43

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C08G 18/32, C08G 18/65,  
A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 94901874.1

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP93/03306

(22) Anmeldetag: 25.11.1993

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 94/13724 (23.06.1994 Gazette 1994/14)

(54) VERWENDUNG VON KATIONISCHEN POLYURETHANEN UND POLYHARNSTOFFEN ALS  
HILFSMITTEL IN KOSMETISCHEN UND PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN

USE OF CATIONIC POLYURETHANES AND POLYCARBAMIDES AS AUXILIARY SUBSTANCES  
IN COSMETIC AND PHARMACEUTICAL COMPOSITIONS

UTILISATION DE POLYURETHANES ET DE POLYCARBAMIDES CATIONIQUES COMME  
ADJUVANTS DANS DES COMPOSITIONS COSMETIQUES ET PHARMACEUTIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 07.12.1992 DE 4241118

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.09.1995 Patentblatt 1995/38

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft  
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• NGUYEN KIM, Son  
D-69502 Hemsbach (DE)

- SANNER, Axel  
D-67227 Frankenthal (DE)
- SPERLING-VIETMEIER, Karin  
D-67433 Neustadt (DE)
- HOESSEL, Peter  
D-67105 Schliffertstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 433 776 DE-B- 2 019 324  
FR-A- 2 162 025

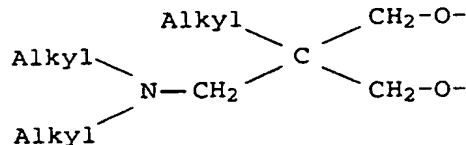
### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

OZ 43720

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Polyurethane und Polyhamstoffe, die kationische Gruppen durch Einbau von quaternisierbaren oder protonisierbaren tertiären Aminstickstoffatomen enthalten, sind bereits bekannt. So werden beispielsweise in der DE-A 20 19 324 (1) lichtechte Polyurethanionomere mit tertiärem oder quartärem Ammoniumstickstoff beschrieben, welche Struktureinheiten der Formel



Demgemäß wurde die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus

(a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und

(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen gefunden.

Als Verbindungen der Gruppe (a) kommen insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylendiisocyanate, z.B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Octamethylendiisocyanat, C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylendiisocyanate, z.B. 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, o-, m- oder p-Phenylendiisocyanat oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)phenylendiisocyanate, z.B. Toluylendiisocyanat, in Betracht. Diese Diisocyanate können bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamiddiamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein und die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können.

Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Polyetherole wie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole oder Polytetrahydrofurane, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise verwendet man aus der Gruppe der Diole und Polyetherole Ethylenglykol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol und Hexaethylenglykol.

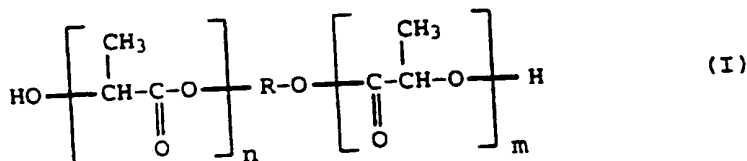
Geeignete Aminoalkohole sind beispielsweise 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol oder 4-Aminobutanol.

Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und Hexamethylendiamin-1,6 sowie α,ω-Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

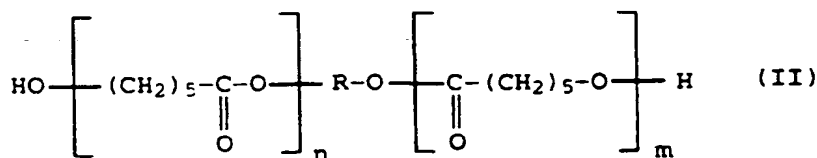
Als Polyesterole kommen solche in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und Butandiol-(1,4), Isophthalsäure/Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) sowie aus Adipinsäure und Ethylenglykol.

Zur Herstellung der Vorprodukte aus den Diisocyanaten und den Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen kann man auch Mischungen dieser Verbindungen einsetzen, z.B. Mischungen aus einem Diol und einem Polyesterol, oder einem Diol und Polyetherolen. In den Mischungen können bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin, Trimethylethan oder Trimethylolpropan. Als Triamine eignen sich insbesondere Diethylentriamin oder Dipropylentriamin.

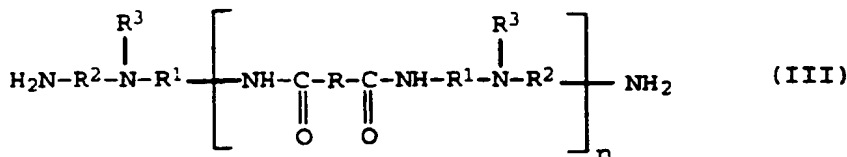
In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man zur Herstellung der Vorprodukte als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mindestens 5 mol-% eines Poly(milchsäureesterdiols) der allgemeinen Formel I



eines Poly(ε-caprolactondiols) der allgemeinen Formel II



oder eines Polyamididamins der allgemeinen Formel III



in denen

R C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl steht und  
 n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

ein.

Als C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylengruppen für R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen vor allem 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, daneben aber auch 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen in Betracht.

Als C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylengruppen für R eignen sich vor allem die Gruppierung der Formel



daneben aber auch 1,3-Cyclopentylen, 1,3-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cycloheptylen oder Gruppierungen der Formeln



Als Phenylengruppe für R eignen sich o-, m- und vor allem p-Phenylen.

Als C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste für R<sup>3</sup> und auf für die (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)phenylendiisocyanate kommen vor allem Methyl und Ethyl, daneben aber auch n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht.

Als C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl eignen sich insbesondere Benzyl und 2-Phenylethyl, daneben aber auch o-, m- und p-Methylbenzyl, 3-Phenylpropyl und 4-Phenylbutyl.

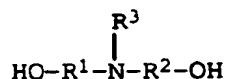
n und m bezeichnen vorzugsweise jeweils eine Zahl von 1 bis 15, insbesondere von 1 bis 7.

Ein gut geeignetes Beispiel für ein Polyamididamin III ist das Kondensationsprodukt aus k mol Adipinsäure und (k+1) mol N-Methyldipropylentriamin, wobei k für eine Zahl von 2 bis 5 steht.

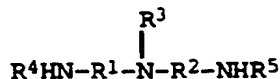
Die Verbindungen der Gruppe (b) enthalten vorzugsweise Diole, Aminoalkohole, Diamine oder Triamine mit quar-  
 tären oder protonierten Aminstickstoffatomen, da geladene N-Atome die Löslichkeit der erfindungsgemäß anzuwen-

denden Polyharnstoffe stark erhöhen.

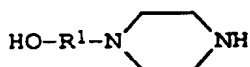
In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI



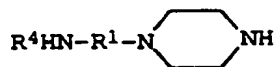
(IV)



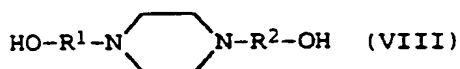
(V)



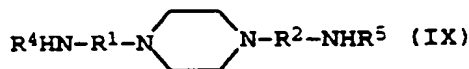
(VI)



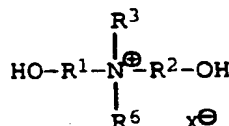
(VII)



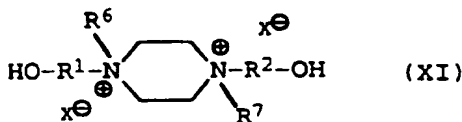
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

in denen

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl stehen,  
 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bezeichnen und  
 X<sup>⊖</sup> für Chlorid, Bromid, Iodid, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,

ein. Dabei werden die Polyurethane bzw. Polyharnstoffe vor der erfindungsgemäßen Verwendung zweckmäßigerweise quaternisiert oder protoniert, wenn nicht schon eine quaternisierte oder protonierte Verbindung (b), z.B. X oder XI, verwendet wurde.

Für die einzelnen Bedeutungen von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl gilt das oben gesagte.

Wie bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen üblich, kann man Kettenverlängerer verwenden. Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise Hexamethyldiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe sind vorzugsweise dadurch erhältlich, daß man die Reaktionspartner für die Diisocyanate unter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel, z.B. Methyläthylketon bei Verbindung mit OH-Gruppen und Wasser oder einem Alkohol wie Ethanol bei Verbindungen mit NH-Gruppen, bei Temperaturen von 50 bis 130°C bei Verbindungen mit OH-Gruppen und 5 bis 30°C bei Verbindungen mit NH-Gruppen mit den Diisocyanaten umsetzt. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt werden, um Polyurethane bzw. Polyharnstoffe mit höheren Molekulargewichten herzustellen. Die Umsetzung kann durch Zugabe von Katalysatoren wie zinnorganischen Verbindungen, z.B. Dibutylzinndilaurat, insbesondere bei Reaktanden mit OH-Gruppen, beschleunigt werden. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, werden die Reaktionspartner für die Diisocyanate und die Diisocyanate selbst zweckmäßigerweise im molaren Verhältnis von 0,8 bis 1,1 : 1 eingesetzt.

Die Aminzahl der Polyurethane bzw. Polyharnstoffe wird von der Zusammensetzung, insbesondere vom Anteil der Verbindungen mit tertiären, quartären oder protonierten tertiären Aminstickstoffatomen in der Mischung bestimmt. Die Aminzahl liegt vorzugsweise bei 65 bis 180, insbesondere bei 70 bis 170, besonders bevorzugt bei 75 bis 160 und ganz besonders bevorzugt bei 80 bis 150.

Bei der Herstellung der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe beträgt der Anteil der Verbindungen mit

NH-Gruppen, bezogen auf die Menge der Verbindungen mit OH-Gruppen, in der Regel 35 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%.

Die Polyurethane und Polyharnstoffe haben üblicherweise K-Werte nach H. Fikentscher (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50.

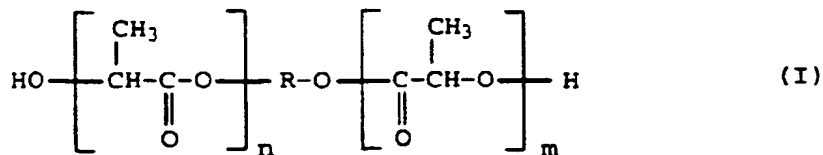
Die Glasübergangstemperatur der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe liegt üblicherweise bei 25 bis 140°C, wobei unter 25°C die Polyharnstoffe keine ausreichenden Filmbildungseigenschaften mehr aufweisen. Ein bevorzugter Bereich ist 50 bis 120°C. Die Glasübergangstemperatur kann nach ASTM D 3418 bestimmt werden.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe sind aufgrund ihrer kationischen Gruppierungen, insbesondere beim Vorliegen von Ladungen, in der Regel leicht alkohol- und wasserlöslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Alkohol und Wasser dispergierbar. Als Alkohole sind hier insbesondere kurzkettige Alkanole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder n-Propanol gemeint. Geladene kationische Gruppierungen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffatomen entweder durch Protonierung, z.B. mit Carbonsäuren wie Milchsäure, oder durch Quaternisierung, z.B. mit Alkylierungsmitteln wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, in den Polyharnstoffen erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

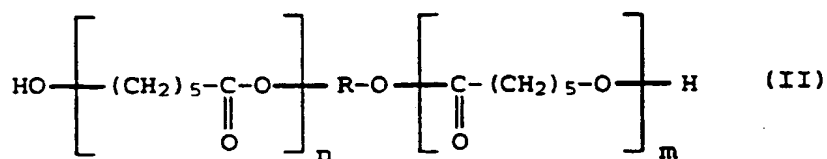
Da ein Teil der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe neue Stoffe darstellen, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin diese neuen Stoffe.

Derngemäß sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Polyurethane und Polyharnstoffe aus

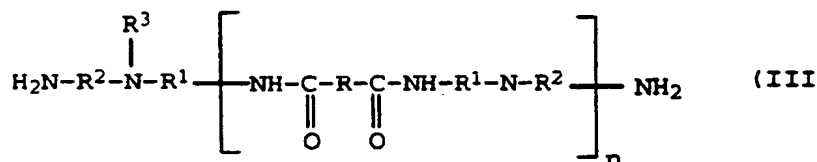
(a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylendiisocyanaten, C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-CYcloalkylendiisocyanaten, Phenylendiisocyanaten oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)phenylendiisocyanaten, welche bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamiddiamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können, die Diol- und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können und wobei mindestens 5 mol-% der mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzten Verbindungen ein Poly(milchsäureesterdiol) der allgemeinen Formel I



ein Poly(ε-caprolactondiol) der allgemeinen Formel II



oder ein Polyamiddiamin der allgemeinen Formel III



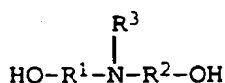
in denen

R C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl steht und  
 n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

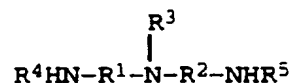
darstellen, und

(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkoholen, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, und sonstige Salze dieser Polyurethane und Polyharnstoffe.

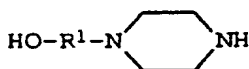
Insbesondere sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung solche Polyurethane und Polyharnstoffe der oben bezeichneten Zusammensetzung, bei denen als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI



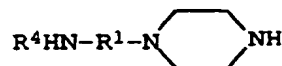
(IV)



(V)



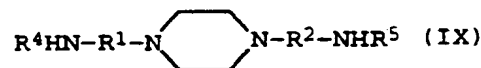
(VI)



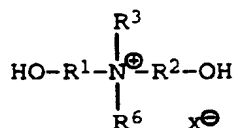
(VII)



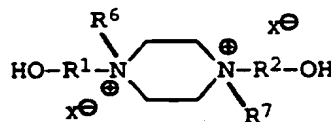
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

in denen

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl stehen,  
 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bezeichnen und  
 X<sup>⊖</sup> für Chlorid, Bromid, Iodid, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,

eingesetzt werden.

Die beschriebenen Polyharnstoffe sind in der Regel zumindest teilweise biologisch abbaubar.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe werden außer in der Haarkosmetik als Filmbildner in Sprays, Schäumen, Festiger oder Gelen oder als Konditioner in Haarpflegespülungen oder Shampoos auch für Cremes und im Pharmabereich als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbinder verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, welche als Hilfsmittel in wirksamen Mengen die beschriebenen kationischen Polyurethane oder Polyharnstoffe oder sonstige Salze hiervon enthalten. Als wirksame Menge sind in der Regel, je nach Anwendung, 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, anzusehen.

Sofern die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe als Haarbehandlungsmittel mit filmbildenden Eigenschaften verwendet werden, gelangen sie meistens in Form von wässrigen oder ethanolischen Lösungen zur Anwen-

ung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen beträgt 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Polyurethan bzw. Polyharnstoff oder eines Salzes hiervon.

#### Beispiele

#### Allgemeine Herstellungsvorschrift

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen mit OH-Gruppen im Methylethylketon gelöst. Dazu wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 80°C unter Rühren erhitzt. Sobald sich alles gelöst hat, kühlt man das Reaktionsgemisch auf ca. 60°C ab und tropft unter Rühren das in der Tabelle jeweils angegebene Diisocyanat zu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei an. Bei einer Innentemperatur von 90°C wird das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant bleibt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 10°C bis 20°C ab, gibt Ethanol zu und tropft bei dieser Temperatur die in der Tabelle angegebenen Verbindungen mit NH-Gruppen und gegebenenfalls Kettenverlängerer mit NH-Gruppen langsam zu. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch solange in diesem Temperaturbereich, bis der Isocyanatgruppengehalt auf einen konstanten Wert abgefallen ist. Sofern man keinen Kettenverlängerer zugesetzt hat, werden die restlichen Isocyanatgruppen durch Zusatz von Aminen, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol, inaktiviert. Durch Zugabe eines Protonierungs- bzw. Quaternisierungsmittels gemäß Tabelle wird das Endprodukt hergestellt. Man destilliert den größten Teil des Methylethylketons und des Ethanol unter vermindertem Druck bei ca. 40°C ab. Das restliche Ethanol wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C entfernt. Man erhält nach dem Trocknen ein elastisches bis sehr hartes Produkt, das in Ethanol sowie in Wasser löslich bzw. dispergierbar ist.

Setzt man nur NH-Gruppen-haltige Verbindungen mit dem Diisocyanat um, arbeitet man gleich bei 10°C bis 20°C in Ethanol ohne Methylethylketon.

Anstelle von Ethanol kann man auch Wasser verwenden. Das als Lösemittel verwendete Methylethylketon oder Ethanol kann dann nach erfolgter Umsetzung im Vakuum bei 40°C abdestilliert werden, so daß man direkt eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion des Polyharnstoffs mit den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften erhält.

Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

MDEA	N-Methyldiethanolamin
MDPTA	N-Methyldipropylentriamin
AEP	2-Aminoethylpiperazin
P(MIS-EG)	Polymilchsäure-ethylenglykol ( $M_w = 500$ g/mol)
P(IPS/ADS-VI)	Polyesterol aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) ( $M_w = 1000$ g/mol)
NPG	Neopentylglykol
IPDI	Isophorondiisocyanat
MIS	Milchsäure
DES	Diethylsulfat
NMP	N-Methylpyrrolidon
1	leicht löslich
disp	dispergierbar



Tabelle

Bei- spiel Nr.	Zusammensetzung [mol-Anteil] Komponenten (a), (b) und ggfs. Kettenverlängerer	Amin- zahl	Protonierungs- oder Quaterni- sierungsmittel	K-Wert (0,1 gew.-%ig in NMP)	Glasüber- gangs- temperatur T <sub>G</sub> [°C]	Löslichkeit (5 Gew.-%)	
						Ethanol	Wasser
1	MDEA [1], MDPTA [0,5], IPDI [1,5]	160	MIS [1,5]	40,4	69	1	1
2	MDPTA [0,8], Piperazin [0,2], IPDI [1]	126,3	MIS [0,8]	47,5	76	1	1
3	MDPTA [1], AEP [1], IPDI [2]	156,3	MIS [2]	45,2	82	1	1
4	P(MIS-EG) [0,2], MDPTA [0,6], AEP [0,2], IPDI [1]	103,4	MIS [0,8]	20,3	49	1	disp
5	P(IPS/ADS-VI) [0,5], NPG [2], AEP [3], MDPTA [1], IPDI [6,5]	83,6	MIS [4]	34	72	1	disp
6	P(IPS/ADS-VI) [0,1], MDPTA [0,7], AEP [0,2], IPDI [1]	112	DES [0,9]	44,2	67	1	1

Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Formulierungen hergestellt:

A) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)

Produkt gemäß Beispiel 5	2 Gew.-%
Ethanol abs.	73 Gew.-%
Dimethylether	25 Gew.-%

B) Aerosol-Haarspray (wäßrig-ethanolisch)

Produkt gemäß Beispiel 5	3 Gew.-%
Wasser dest.	12 Gew.-%
Ethanol abs.	60 Gew.-%
Dimethylether	25 Gew.-%

C) Haarfestigerlösung (wäßrig-ethanolisch)

Produkt gemäß Beispiel 5	4 Gew.-%
Wasser dest.	64 Gew.-%
Ethanol abs.	32 Gew.-%

Mit der Formulierung A nach der üblichen Methode behandeltes Haar wies einen Curl-Retention-Wert von 92 % und eine Biegesteifigkeit von 129 p auf. In analoger Weise mit handelsüblichen Haarfixiermitteln behandeltes Haar wiesen entsprechende Werte für die Curl Retention von 35 % (mit N-Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Haarpolymer) und 90 % (mit N-Vinylpyrrolidon-tert.-Butylacrylat-Acrylsäure-Haarpolymer) und für die Biegesteifigkeit von 59 p bzw. 69 p auf.

Der als Maß für die Festigungswirkung (engl. stiffness) durchgeführte Biegesteifigkeitstest wurde gemäß der Literaturstelle Parfums, cosmétiques, arômes n° 89, Octobre-Novembre 1989, 71, vorgenommen. Er wurde auch auf dem BASF-Symposium "Cosmeticon" am 10.-11. Mai 1990 in Heidelberg vorgestellt. Dieser Test gibt an, welche Kraft nötig ist, um eine mit der filmbildenden Polymerlösung behandelte Haarsträhne bis zum Bruch der Filmhaut durchzubiegen. Je größer die Kraft ist, desto höher ist die Festigungswirkung.

### Patentansprüche

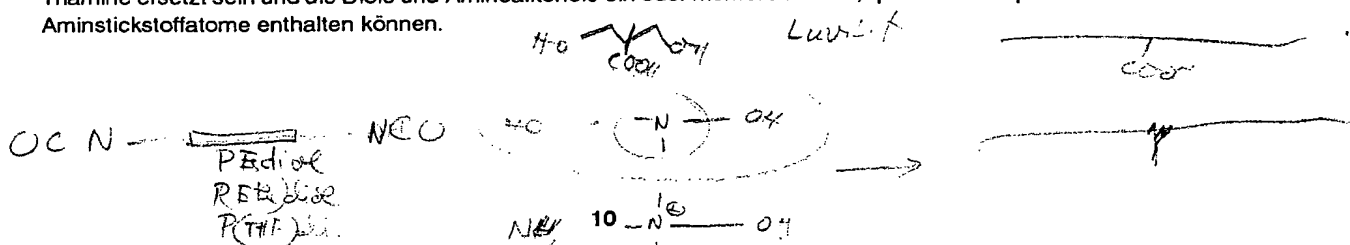
#### 1. Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus

(a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und

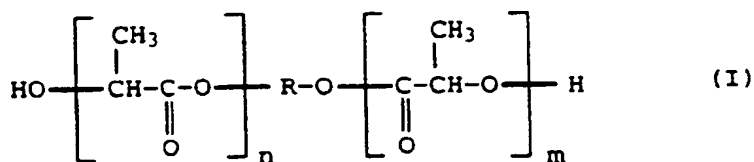
(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

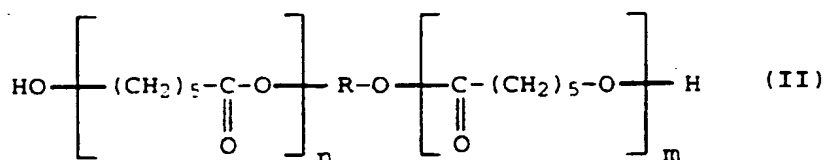
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei als Verbindungen der Gruppe (a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylendiisocyanate, C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylendiisocyanate, Phenylendiisocyanate oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)phenylendiisocyanate eingesetzt werden, welche bereits vorher mit einer der mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamiddiamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein und die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können.



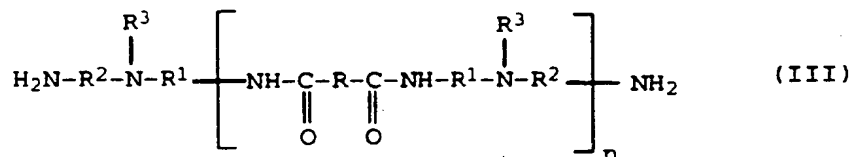
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzte Verbindungen mindestens 5 mol-% eines Poly(milchsäureesterdiols) der allgemeinen Formel I



eines Poly( $\epsilon$ -caprolactondiols) der allgemeinen Formel II



oder eines Polyamiddiamins der allgemeinen Formel III

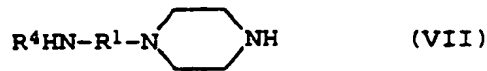
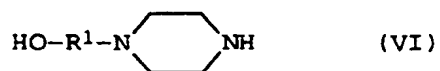
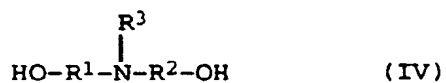


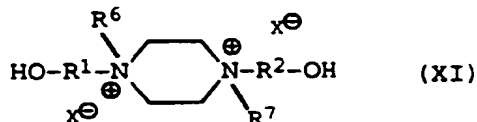
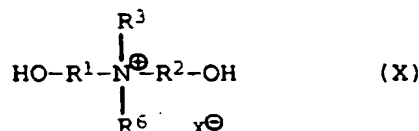
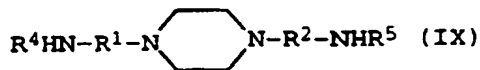
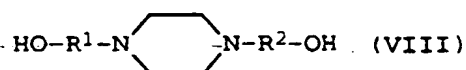
in denen

R C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl steht und  
 n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

eingesetzt werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI





in denen

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$   $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylen bedeuten,  
 $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  für  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Phenylalkyl stehen,  
 $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl bezeichnen und  
 $\text{X}^{\ominus}$  für Chlorid, Bromid, Iodid,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,

eingesetzt werden.

5. Kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend als Hilfsmittel in wirksamen Mengen kationische Polyurethane oder Polyhamstoffe aus

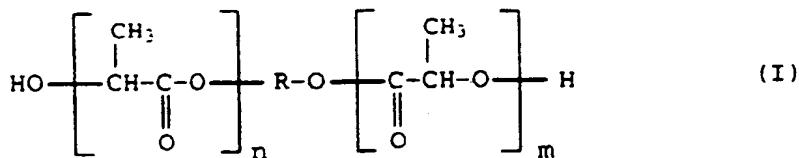
(a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und

(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

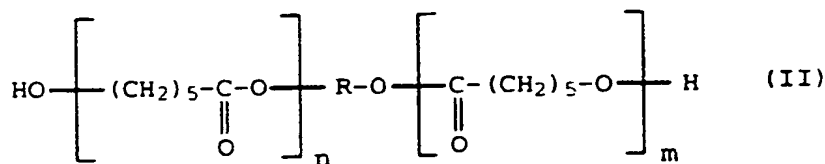
mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens  $25^{\circ}\text{C}$  und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstige Salze dieser Polyurethane und Polyhamstoffe.

6. Kationische Polyurethane und Polyhamstoffe aus

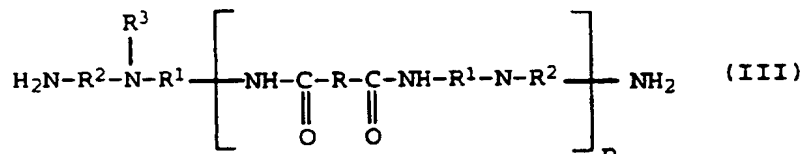
(a)  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylendiisocyanaten,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkylendiisocyanaten, Phenylendiisocyanaten oder ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl)phenylendiisocyanaten, welche bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamidamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können, die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können und wobei mindestens 5 mol-% der mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzten Verbindungen ein Poly(milchsäureesterdiol) der allgemeinen Formel I



ein Poly( $\epsilon$ -caprolactondiol) der allgemeinen Formel II



oder ein Polyamididiamin der allgemeinen Formel III



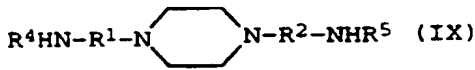
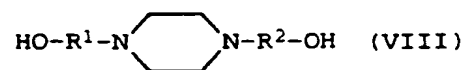
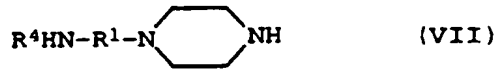
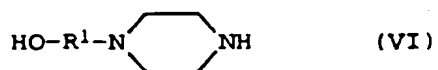
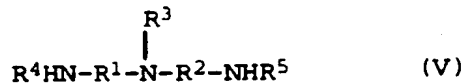
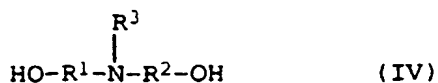
in denen

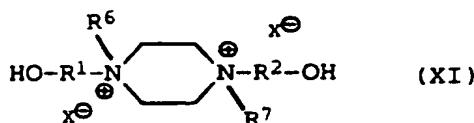
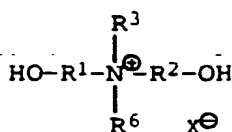
R C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl steht und  
 n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

darstellen, und

(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, und sonstige Salze dieser Polyurethane und Polyharnstoffe.

7. Kationische Polyurethane und Polyharnstoffe nach Anspruch 6, wobei als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI





in denen

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen bedeuten,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl stehen,  
 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bezeichnen und  
 X<sup>⊖</sup> für Chlorid, Bromid, Iodid, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,

eingesetzt werden.

### Claims

#### 1. The use of cationic polyurethanes and polyureas formed from

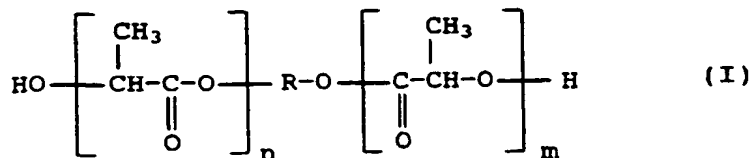
(a) at least one diisocyanate or reaction product thereof with one or more compounds containing two or more active hydrogen atoms per molecule, and

(b) at least one diol, primary or secondary amino alcohol, primary or secondary diamine or primary or secondary triamine each with one or more tertiary, quaternary or protonated tertiary amine nitrogen atoms

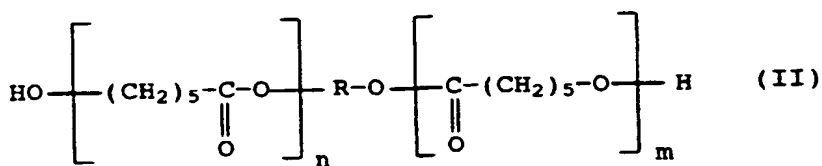
and having a glass transition temperature of at least 25°C and an amine number of from 50 to 200, based on the non-quaternized or -protonated compounds, or other salts of these polyurethanes and polyureas, as ingredients of cosmetic and pharmaceutical preparations.

2. A use as claimed in claim 1 wherefor the compounds of group (a) comprise C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene diisocyanates, C<sub>6</sub>- to C<sub>10</sub>-cycloalkylene diisocyanates, phenylene diisocyanates or (C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl)phenylene diisocyanates, which each may have already been reacted with one or more compounds selected from the group consisting of diols, amino alcohols, diamines, polyesterols, polyamidediamines and polyetherols each with a number average molecular weight of up to 2000, although up to 3 mol% of the last-mentioned compounds may be replaced by triols or triamines and the diols and aminoalcohols may contain one or more tertiary, quaternary or protonated tertiary amine nitrogen atoms.

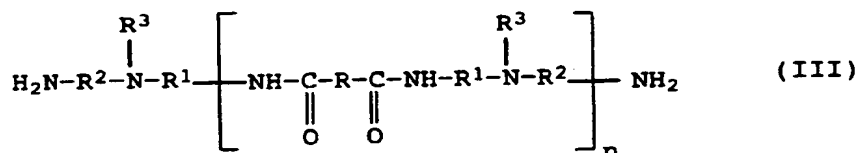
3. A use as claimed in claim 1 or 2 wherefor the diisocyanate reaction products comprise at least 5 mol% of a polylactate diol of the general formula I



of a poly-ε-caprolactonediol of the general formula II



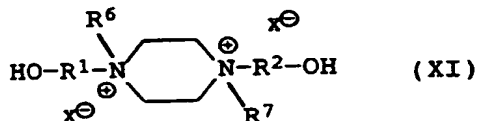
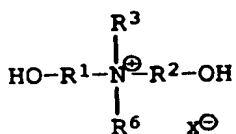
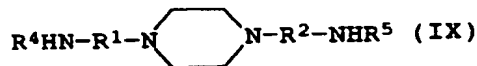
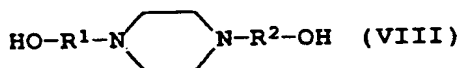
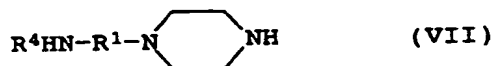
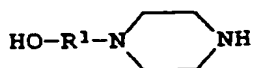
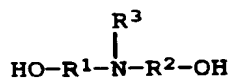
or of a polyamide diamine of the general formula III



where

R is C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene, C<sub>5</sub>- to C<sub>8</sub>-cycloalkylene or phenylene,  
 R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene,  
 R<sup>3</sup> is C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or C<sub>7</sub>- to C<sub>10</sub>-phenylalkyl, and  
 n and m are each from 1 to 30.

4. A use as claimed in claim 1 wherefor the compounds of group (b) comprise one or more compounds of the general formulae IV to XI



where

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are each C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or C<sub>7</sub>- to C<sub>10</sub>-phenylalkyl,  
 R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each hydrogen or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, and  
 X<sup>⊖</sup> is chloride, bromide, iodide, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl sulfate or half the stoichiometric amount of sulfate.

5. Cosmetic and pharmaceutical preparations comprising effective amounts of cationic polyurethanes or polyureas formed from

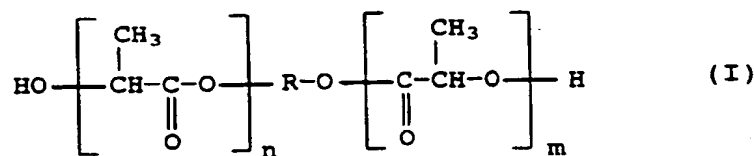
(a) at least one diisocyanate or reaction product thereof with one or more compounds containing two or more active hydrogen atoms per molecule, and

(b) at least one diol, primary or secondary amino alcohol, primary or secondary diamine or primary or secondary triamine each with one or more tertiary, quaternary or protonated tertiary amine nitrogen atoms

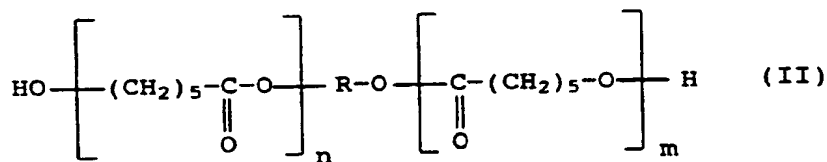
and having a glass transition temperature of at least 25°C and an amine number of from 50 to 200, based on the non-quaternized or -protonated compounds, or other salts of these polyurethanes and polyureas.

6. Cationic polyurethanes and polyureas formed from

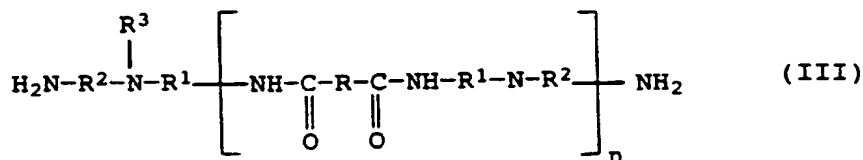
(a) C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene diisocyanates, C<sub>5</sub>- to C<sub>10</sub>-cycloalkylene diisocyanates, phenylene diisocyanates or (C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl)phenylene diisocyanates, which each may have already been reacted with one or more compounds selected from the group consisting of diols, amino alcohols, diamines, polyesterols, polyamidediamines and polyetherols each with a number average molecular weight of up to 2000, although up to 3 mol% of the last-mentioned compounds may be replaced by triols or triamines and the diols and aminoalcohols may contain one or more tertiary, quaternary or protonated tertiary amine nitrogen atoms and at least 5 mol% of the compounds previously reacted with the diisocyanates comprise a polylactate diol of the general formula I



a poly-ε-caprolactonediol of the general formula II



or a polyamide diamine of the general formula III



where

R is C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene, C<sub>5</sub>- to C<sub>8</sub>-cycloalkylene or phenylene,  
 R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene,  
 R<sup>3</sup> is C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or C<sub>7</sub>- to C<sub>10</sub>-phenylalkyl, and  
 n and m are each from 1 to 30,

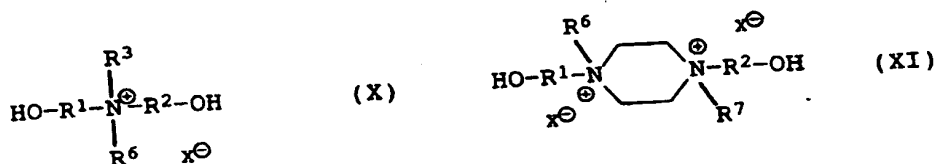
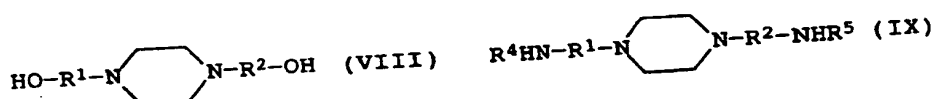
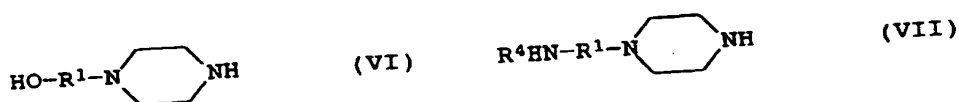
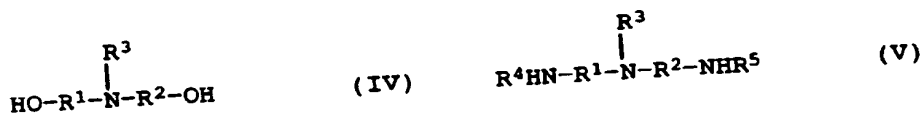


and

(b) at least one diol, primary or secondary amino alcohol, primary or secondary diamine or primary or secondary triamine each with one or more tertiary, quaternary or protonated tertiary amine nitrogen atoms

and having a glass transition temperature of at least 25°C and an amine number of from 50 to 200, based on the non-quaternized or -protonated compounds, or other salts of these polyurethanes and polyureas.

7. Cationic polyurethanes and polyureas as claimed in claim 6 wherein the compounds of group (b) comprise one or more compounds of the general formulae IV to XI



where

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each C<sub>2</sub>- to C<sub>8</sub>-alkylene,  
R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are each C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or C<sub>7</sub>- to C<sub>10</sub>-phenylalkyl,  
R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each hydrogen or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, and  
X<sup>⊖</sup> is chloride, bromide, iodide, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl sulfate or half the stoichiometric amount of sulfate.

# Revendications

1. Utilisation de polyurées et de polyuréthannes cationiques, constitués

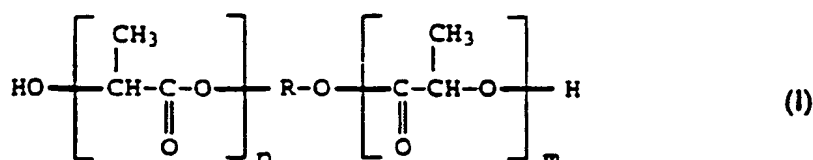
(a) d'au moins un diisocyanate, qui peut avoir déjà réagi au préalable avec un ou plusieurs composés qui contiennent deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule, et  
(b) d'au moins une triamine primaire ou secondaire, une diamine primaire ou secondaire, un aminoalcool primaire ou secondaire, un diol, contenant un ou plusieurs atomes d'azote aminés tertiaires, quaternaires ou protonés,

d'une température de transition vitreuse d'au moins 25°C et d'un indice d'amine de 50 à 200, par rapport aux composés non quaternisés ou protonés, ou de certains sels de ces polyuréthannes et polyurées, à titre d'adjuvants dans des préparations cosmétiques et pharmaceutiques.

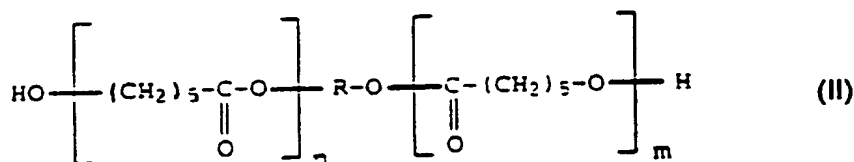
2. Utilisation suivant la revendication 1, où à titre de composés du groupe (a), on utilise des diisocyanates d'alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>, des diisocyanates de cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, des diisocyanates de phénylène, ou des diisocyanates

d'(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>)phénylène, qui peuvent déjà avoir réagi au préalable avec un ou plusieurs composés appartenant au groupe des diols, aminoalcools, diamines, polyestérols, polyamidodiamines et polyétherols, d'un poids moléculaire moyen en nombre allant à chaque fois jusqu'à 2000, où jusqu'à 3% molaires des composés cités en dernier lieu peuvent être remplacés par des triols ou des triamines et les diols et aminoalcools peuvent contenir un ou plusieurs atomes d'azote aminés tertiaires, quaternaires, ou protonés.

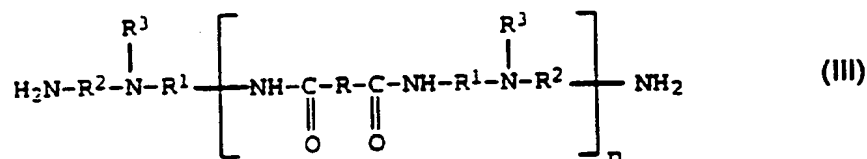
3. Utilisation suivant la revendication 1 ou 2, où, à titre des composés ayant déjà réagi au préalable avec des diisocyanates, on utilise au moins 5% molaires d'un poly(esterdiol d'acide lactique) de la formule générale I:



d'un poly( $\epsilon$ -caprolactonediol) de la formule générale II:



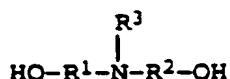
ou d'une polyamidodiamine de la formule générale III:

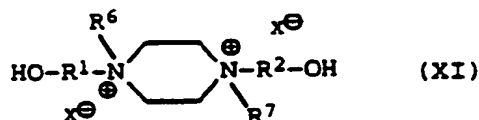
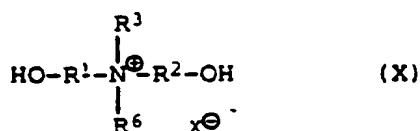
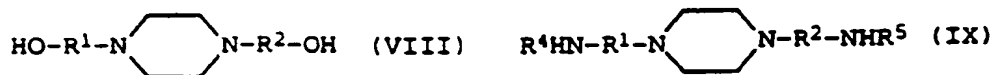


formules dans lesquelles

R représente un radical alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>, cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub>, ou phénylène,  
R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des radicaux alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>,  
R<sup>3</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>, et  
n et m représentent chacun un nombre qui varie de 1 à 30.

4. Utilisation suivant la revendication 1, où, à titre de composés du groupe (b), on utilise un ou plusieurs composés des formules générales IV à XI:





dans lesquelles

$\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  représentent des radicaux alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ .

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^6$  et  $\text{R}^7$  représentent des radicaux alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , phényle ou phénylalkyle en  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_{10}$ .

$\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , et

$\text{X}^{\ominus}$  représente un groupe chlorure, bromure, iodure, alkylsulfate en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , ou la demi-quantité stoechiométrique de sulfate.

5. Préparations cosmétiques et pharmaceutiques, qui contiennent, à titre d'adjuvant et en proportions actives, des polyurées ou des polyuréthannes cationiques

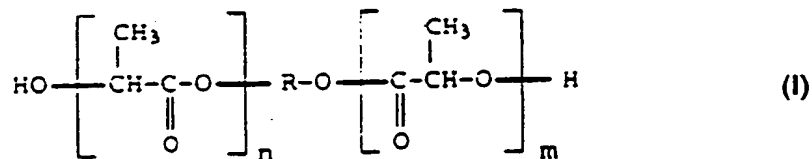
(a) d'au moins un diisocyanate, qui peut avoir déjà réagi au préalable avec un ou plusieurs composés qui contiennent deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule, et

(b) d'au moins une triamine primaire ou secondaire, une diamine primaire ou secondaire, un aminoalcool primaire ou secondaire, un diol, contenant un ou plusieurs atomes d'azote aminés tertiaires, quaternaires ou protonés,

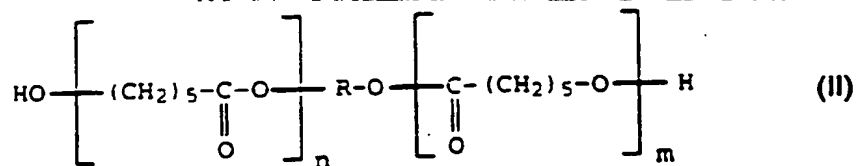
d'une température de transition vitreuse d'au moins  $25^{\circ}\text{C}$  et d'un indice d'amine de 50 à 200, par rapport aux composés non quaternisés ou protonés, ou de certains sels de ces polyuréthannes et polyurées.

6. Polyurées et polyuréthannes cationiques constitués

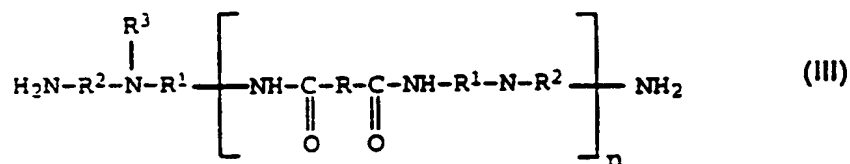
(a) de diisocyanates d'alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ , de diisocyanates de cycloalkylène en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$ , de diisocyanates de phénylène ou de diisocyanates d'(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ )phénylène qui peuvent déjà avoir réagi avec un ou plusieurs composés appartenant au groupe des diols, aminoalcools, diamines, polyestérols, polyamidodiamines et polyéthérols, d'un poids moléculaire moyen en nombre allant chaque fois jusqu'à 2000, où jusqu'à 3% molaires des composés cités en dernier lieu peuvent être remplacés par des triols ou des triamines, les diols et les aminoalcools peuvent contenir un ou plusieurs atomes d'azote aminés tertiaires, quaternaires ou protonés et où au moins 5% molaires des composés ayant déjà au préalable réagi avec des diisocyanates représentent un poly(esterdiol d'acide lactique) de la formule générale I:



d'un poly( $\epsilon$ -caprolactonediol) de la formule générale II :



ou d'une polyamidodiamine de la formule générale III :



formules dans lesquelles

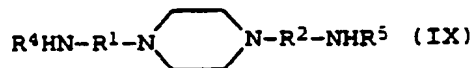
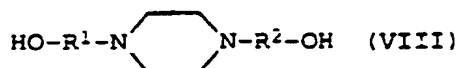
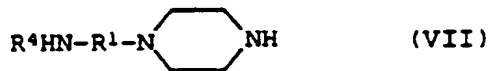
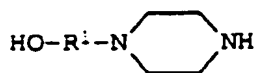
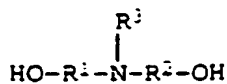
R représente un radical alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>, cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub>, ou phénylène,  
 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des radicaux alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>,  
 R<sup>3</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>, et  
 n et m représentent chacun un nombre qui varie de 1 à 30,

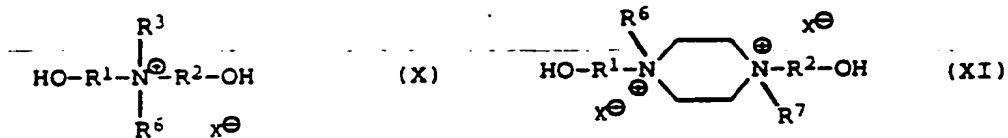
et

(b) d'au moins une triamine primaire ou secondaire, une diamine primaire ou secondaire, un aminoalcool primaire ou secondaire ou d'un diol, contenant un ou plusieurs atomes d'azote aminés tertiaires, quaternaires ou protonés,

d'une température de transition vitreuse d'au moins 25°C et d'un indice d'amine de 50 à 200, par rapport aux composés non quaternisés ou protonés et de certains sels de ces polyuréthannes et polyurées.

7. Polyurées et polyuréthannes cationiques suivant la revendication 6, où, à titre de composés du groupe (b), on utilise un ou plusieurs composés des formules générales IV à XI :





dans lesquelles

$\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  représentent des radicaux alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ ,  
 $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^6$  et  $\text{R}^7$  représentent des radicaux alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , phényle ou phénylalkyle en  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_{10}$ ,  
 $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , et  
 $\text{X}^{\ominus}$  représente un groupe chlorure, bromure, iodure, alkylsulfate en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ , ou la demi-quantité stoechiométrique de sulfate.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**